

PCTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08K 5/03, 5/521, 5/01, C08L 77/00, C08K 5/06, 5/136	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/22036 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. April 2000 (20.04.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/07848 (22) Internationales Anmeldedatum: 15. Oktober 1999 (15.10.99) (30) Prioritätsdaten: 198 47 626.4 15. Oktober 1998 (15.10.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): L. BRÜGGEMANN KG [DE/DE]; Salzstrasse 123-131, D-74076 Heilbronn (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): TITZSCHKAU, Klaus [DE/DE]; Löwensteinerstrasse 45, D-71543 Wüstenrot (DE). (74) Anwalt: GRÜNECKER, KINKELDEY, STOCKMAIR & SCHWANHÄUSSER; Maximilianstrasse 58, D-80538 München (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: POLYAMIDE COMPOSITION STABILIZED WITH COPPER SALT AND AN AROMATIC HALOGEN COMPOUND (54) Bezeichnung: MIT KUPFERSALZ UND AROMATISCHER HALOGENVERBINDUNG STABILISIERTE POLYAMIDZUSAM- MENSETZUNG (57) Abstract The invention relates to a stabilized polyamide compound characterized in that at least one copper salt and at least one halogen-containing organic compound are contained as stabilizers, wherein the halogen-containing organic compound is selected from the group consisting of: (a) aromatic compounds; (b) aliphatic phosphates and (c) paraffins, or the mixtures thereof, provided that the polyamide is not a 4.6 polyamide when the aromatic compound is a brominated styrol oligomer. (57) Zusammenfassung Stabilisierte Polyamidzusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß als Stabilisator mindestens ein Kupfersalz und mindestens eine halogenhaltige organische Verbindung enthalten ist, wobei die halogenhaltige organische Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus: (a) aromatischen Verbindungen; (b) aliphatischen Phosphaten; und (c) Paraffinen; oder Mischungen davon, mit der Maßgabe, daß wenn die aromatische Verbindung ein bromiertes Styrololigomer ist, das Polyamid kein Polyamid 4.6 ist.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Amenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshon	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Mit Kupfersalz und aromatischer Halogenverbindung **stabilisierte Polyamidzusammensetzung**

Die vorliegende Erfindung betrifft stabilisierte Polyamidzusammensetzungen.

Polymere werden in der Hitze leicht durch Oxidation abgebaut, was zur Versprödung des Materials und zum mechanischen Versagen der daraus hergestellten Produkte führt. Man setzt daher bestimmte chemische Verbindungen zu, die den Versprödungszeitpunkt in unterschiedlicher Wirksamkeit hinausschieben können. Diese sogenannten Antioxidantien sind meistens auf Basis von Phenol-, Amin- oder Phosphor-Derivaten aufgebaut. Spezielle Varianten sind auch bei Polyamiden im Einsatz. Es gibt hier jedoch eine besonders wirksame Stoffklasse, die bei anderen Polymeren keine Wirksamkeit hat. Dies sind die sogenannten Kupferstabilisatoren. Derartige Stabilisierungssysteme sind seit langem bekannt und werden in großem Maße bei der Herstellung von Polyamiden eingesetzt, z.B. für Polyamidfasern, aus denen Reifencord hergestellt wird, sowie für Polyamidspritzgußteile für die technische Anwendung, besonders im Maschinenbau (PKW) und der Elektroindustrie (Schalter, Leiterplatten).

Diese Kupferstabilisatoren bestehen in der Regel aus zwei Komponenten. Als erste Komponente wird eine Kupferverbindungen, wie beispielsweise ein Kupferhalogenid oder andere Kupfersalze, eingesetzt. Damit diese Verbindungen als Antioxidantien wirksam sind, muß als zweite Komponente eine Halogenverbindung in großem Überschuß zugegeben werden. Verwendet werden dabei insbesondere Kaliumiodid, aber auch Kaliumbromid. Das Molverhältnis Kupfer : Halogen beträgt dabei üblicherweise 1 : 5-15. Die empfohlene Zugabemenge liegt in der Regel bei 30 bis 200 ppm Kupfer, d.h. gleichzeitig werden 150 bis 3000 ppm eines Halogens eingesetzt.

Diese herkömmlichen Stabilisatoren zeigen im allgemeinen zufriedenstellende Ergebnisse bei der Stabilisierung von Polyamiden. Sie zeigen dabei gleichzeitig jedoch einige schwerwiegende Nachteile.

Polyamide nehmen im Gebrauchszustand (konditioniert) ca. 3% Wasser auf. Dadurch werden bei Temperaturwechsel wasserlösliche Bestandteile aus dem Polyamid an die Oberfläche extrahiert, was zu einer Belagsbildung führt. Wenn nun Kupfer-, Kalium- oder andere lösliche Halogenide eingesetzt werden, kommen diese an die Oberfläche und bilden einen hygroskopischen, meist sauer reagierenden Belag. Hierdurch wird die Kriechstromfestigkeit beeinträchtigt; bei elektrischen Bauteilen kann es hierdurch zum Versagen kommen. Bei Kontakt zu Metallen kommt es an diesen Stellen zu verstärkter Korrosion. Auflagen der Auto- und Elektroindustrie lassen sich so nur noch schwer erfüllen.

Gleichzeitig sind diese Stabilisatoren nur sehr schwer homogen in Polyamid einarbeitbar. Es muß darauf geachtet werden, daß die zum Einsatz kommenden Salze sehr feinteilig sind und sehr gleichmäßig in die Polyamidschmelze eingearbeitet werden. Ein Problem stellt hier die Agglomerationsneigung der beschriebenen Stoffe dar. Die Ausgangsrohstoffe müssen daher fein vermahlen und gegen Reagglomeration geschützt werden. Die Zugabe selbst läßt sich direkt nur schwer kontrollieren. Daher wird meistens ein Vorkonzentrat (Masterbatch) hergestellt, das dann zugegeben wird. Auch dann ist eine derartige heterogene Vermischung von festen Partikeln in einer Schmelze nicht so optimal, als wenn der Stabilisator selbst bei den Verarbeitungsbedingungen aufschmelzen und homogen verträglich wäre, wie es z.B. bei phenolischen, aminischen und anderen Antioxidantien der Fall ist.

Die kristallinen Partikel der Stabilisatorsalze beeinflussen die physikalischen Kennwerte der Polyamide auch dann negativ, wenn sie sehr fein verteilt sind. Dies beruht nicht nur auf möglichen Inhomogenitäten bei der Verteilung, sondern auch darauf, daß feine Partikel in Polyamiden als Kristallisationskeime wirken und so

eine erhöhte Kristallinität in Polymeren hervorrufen. Das kann teilweise zu unerwünschten Nebenwirkungen führen. So kann die Schlagzähigkeit um 20 bis 30% gegenüber dem Ausgangswert abfallen.

Herkömmliche Stabilisatorsysteme rufen in Polyamiden nach der Konditionierung meist eine blaue oder grünliche Verfärbung hervor. Bei glasfaserverstärkten Typen kann durch die starke Scherung bei der Verarbeitung zusätzlich eine Braunverfärbung auftreten. Besonders störend sind die während eines Produktionszyklus auftretenden Farbschwankungen, was den Einsatz so hergestellter Compounds für farbneutrale oder bunt eingefärbte Produkte nicht oder nur eingeschränkt zuläßt. Deshalb werden solche Polyamidtypen überwiegend schwarz eingefärbt eingesetzt.

Herkömmliche Stabilisatoren werden oft schon während der Polymerisation als wässrige Lösung zugegeben, um so die Dispergierung zu optimieren. Ein Nachteil ist hier aber, daß es zu Ablagerungen von metallischem Kupfer oder Kupferoxiden an den Metalloberflächen der Kessel und der Schmelzaustragungsextruder kommt, wodurch es zu Farbschwankungen und dadurch zu Produktionsunterbrechungen kommt. Beim Faserspinnen treten ferner häufig Ablagerungen an den Düsen auf, was zu Abrissen und zusätzlichen Stillstandszeiten führt.

Im Hinblick auf die oben genannten Schwierigkeiten sind im Stand der Technik verschiedene Verbesserungsvorschläge gemacht worden. So offenbart die EP-A-390277 eine stabilisierte Polyamid-4.6-Zusammensetzung. Dieses spezielle, sehr hoch schmelzende Polyamid kann demnach durch Zugabe eines unlöslichen Kupfersalzes und einer halogensubstituierten organischen Verbindung stabilisiert werden. Diese Zusammensetzung soll insbesondere für elektrische bzw. elektronische Anwendungen geeignet sein.

Die GB-A-1131933 und die GB-A-1143826 offenbaren stabilisierte lineare Polyamide, die mit einer Mischung aus einer im Polyamid löslichen Kupferverbindung und speziellen halogenhaltigen organischen aliphatischen Verbindung mit

maximal 7 Kohlenstoffatomen stabilisiert werden. Diese organischen Verbindungen weisen jedoch eine vergleichsweise hohe Flüchtigkeit auf. Das kann zu einer unerwünschten Versprödung des Materials durch Austritt der organischen Verbindung führen.

Ausgehend von den oben geschilderten Problemen und Nachteilen des Standes der Technik war es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine stabilisierte Polyamidzusammensetzung anzugeben, die diese Nachteile nicht mehr aufweist bei gleichzeitiger Anhebung der maximalen Dauergebrauchstemperatur.

Diese Aufgabe wird durch eine stabilisierte Polyamidzusammensetzung gelöst, die dadurch gekennzeichnet ist, daß als Stabilisator mindestens ein Kupfersalz und mindestens eine halogenhaltige organische Verbindung enthalten ist, wobei die halogenhaltige organische Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus:

- (a) aromatischen Verbindungen;
 - (b) aliphatischen Phosphaten; und
 - (c) Paraffinen;
- oder Mischungen davon,

mit der Maßgabe, daß, wenn die aromatische Verbindung ein bromiertes Styrololigomer ist, das Polyamid kein Polyamid 4.6 ist.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß solche stabilisierten Polyamidzusammensetzungen verbesserte Eigenschaften bei gleichzeitig gesteigerter maximaler Dauergebrauchstemperatur zeigen.

Gleichzeitig stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer stabilisierten Polyamidzusammensetzung zur Verfügung, das dadurch gekennzeichnet

ist, daß mindestens ein Polyamid, ein Kupfersalz und mindestens eine halogenhaltige organische Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

- (a) aromatischen Verbindungen;
- (b) aliphatischen Phosphaten; und
- (c) Paraffinen;

oder Mischungen davon,

mit der Maßgabe, daß wenn die aromatische Verbindung ein bromiertes Styrololigomer ist, das Polyamid kein Polyamid 4.6 ist,

miteinander vermischt werden.

Darüberhinaus stellt die vorliegende Erfindung die Verwendung mindestens eines Kupfersalzes und mindestens einer halogenhaltigen organischen Verbindung, die wie oben angegeben definiert sind, zur Stabilisierung von Polyamiden zur Verfügung.

Bevorzugt sind dabei jeweils die Komponenten (a) und/oder (b).

Das mindestens eine Polyamid in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung kann irgendein Polyamid sein. Polyamide sind Polymere mit wiederkehrenden Carbonamidgruppen -CO-NH- in der Hauptkette. Sie bilden sich aus

- (a) Aminocarbonsäuren oder deren funktionellen Derivaten, z.B. Lactamen; bzw. aus
- (b) Diaminen und Dicarbonsäuren oder deren funktionellen Derivaten.

Durch Variationen der Monomerbausteine sind Polyamide in großer Vielfalt zugänglich.

Erfindungsgemäß finden sowohl Homopolyamide als auch Copolyamide Anwendung. Blockcopolymere von Polyamiden mit Polyethern und weitere Polymer-modifizierte Polyamide können ebenfalls eingesetzt werden. Die Hauptvertreter der Polyamide sind Polyamid 6.6 (aus Hexamethyldiamin-Alipinsäure) und Polyamid 6 (aus ϵ -Caprolactam). Weitere wichtige Polyamide sind Polyamid 11, Polyamid 12, Polyamid 610, PACM, MPB-I, PPD-T und die Aramide. Ebenfalls eingesetzt werden können Blends von Polyamid mit anderen Polymeren. Allerdings können gegebenenfalls die Stabilisatorkomponenten sich nachteilig auf die Blendkomponenten auswirken. Sie müssen daher sorgfältig gewählt werden.

Das erfindungsgemäß eingesetzte Kupfersalz kann irgendein beliebiges Kupfersalz sein.

Bevorzugt sind Salze des einwertigen oder zweiwertigen Kupfers mit anorganischen oder organischen Säuren.

Beispiele geeigneter Kupfersalze sind die Kupfer(I)salze, wie CuJ, CuBr, CuCl oder CuCN, Kupfer(II)salze, wie CuCl₂, CuBr₂, CuJ₂, Kupferacetat, Kupfersulfat, Kupferstearat, Kupferpropionat, Kupferbutyrat, Kupferlactat, Kupferbenzoat oder Kupfernitrat, sowie die Ammoniumkomplexe der oben genannten Salze.

Weiterhin können auch Verbindungen, wie Kupferacetylacetonat oder Kupfer-EDTA, verwendet werden. Es ist auch möglich, Mischungen verschiedener Kupfersalze einzusetzen. Gegebenenfalls kann darüberhinaus auch Kupferpulver eingesetzt werden. Dieses reagiert in der Polyamidschmelze unter Bildung von Kupferverbindungen ab.

Bevorzugt sind dabei die Kupfer(I)halogenide und die Kupfersalze organischer Säuren. Insbesondere bevorzugt sind Kupfer(I)iodid und Kupferacetat.

Die Menge an Kupfer, die in den stabilisierten Polyamidzusammensetzungen verwendet wird, ist nicht beschränkt, solange die mechanischen Eigenschaften des Polyamids nicht

negativ beeinträchtigt werden. Überlicherweise liegt sie zwischen 10 und 1000 ppm Kupfer, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung. Bevorzugt werden 20 bis 700, insbesondere bevorzugt 50 bis 150 ppm Kupfer eingesetzt.

Als erfindungsgemäß verwendete halogenhaltige organische Verbindung kann irgendeine aromatische Verbindung und/oder irgendein aliphatisches Phosphat und/oder irgendein Paraffin eingesetzt werden. Bevorzugt sind die aromatischen Bromverbindungen, die bromierten aliphatischen Phosphate und chlorierte oder bromierte Paraffine. Das Molekulargewicht der erfindungsgemäß eingesetzten halogenhaltigen organischen Verbindung unterliegt keinen Beschränkungen. Es sollte im allgemeinen so gewählt sein, daß die Verbindung nur wenig flüchtig ist, sich einfach und homogen mit dem Polyamid mischen läßt und wenig Migrationstendenz in der fertigen Zusammensetzung zeigt. Bevorzugt sind auch bromierte aromatische oligomere Epoxy-Harze, insbesondere solche auf Basis von Tetrabrombisphenol-A.

Beispiele erfindungsgemäß verwendbarer Paraffine sind halogenierte, insbesondere fluorierte, chlorierte oder bromierte Paraffine. Einsetzbar sind sowohl Weich- als auch Hartparaffine. Bevorzugt sind Verbindungen wie Chlorparaffine (z.B. mit einer Durchschnittsformel $C_{20}H_{24}Cl_{18}$), Teflon-Wachse (z.B. mit einer Durchschnittsformel $C_{20}H_{22}F_{20}$) und Viton-Copolymere (Copolymere aus Hexafluorpropylen und Vinylidenfluorid).

Beispiele geeigneter Verbindungen sind:

Tris-(tribromneopentyl)phosphat (Phosphat 1), Dibromdioxaphosphorinanderivate und chlorhaltige Polyphosphonate sowie Dekabromphenyl, Dekrabromphenylether, Polydibromstyrol, Tetrabrombisphenol-A, chlorierte und bromierte Styrololigomere, Tetrabrombisphenol-A-Derivate, wie beispielsweise BEB500C (EP-Oligomer 1) und BEB6000 (EP-Oligomer 2), deren Strukturformeln unten gezeigt sind, sowie chlorierte Dimethanodibenzo(a,e)cyclooctenderivate. Bevorzugt sind dabei Tris-(dibromneopentyl)phosphat und Dekabromphenyl sowie Polydibromstyrol. Es ist auch möglich, Mischungen von halogenhaltigen organischen Verbindungen einzusetzen.

Die Zugabemenge für die halogenhaltige organische Verbindung liegt üblicherweise unter 10 Gew.-%. Üblicherweise werden solche Mengen zugegeben, daß 50 bis 30.000 ppm Halogen, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, eingesetzt werden. Bevorzugt werden 100 bis 10.000 ppm, insbesondere bevorzugt 500 bis 1.500 ppm Halogen eingesetzt.

So ergibt sich im allgemeinen ein Verhältnis von Kupfer zu Halogen in den stabilisierten Polyamidzusammensetzungen von 1:1 bis 1:3000; bevorzugt ist der Bereich von 1:2 bis 1:100, insbesondere bevorzugt von 1:5 bis 1:15 (jeweils Molverhältnis).

Höhere Zugaben führen im allgemeinen zu keiner Verbesserung der Stabilisatorwirkung, Polyamide mit mehr als 5 Gew.-% halogenierten organischen Verbindungen weisen eine deutlich schlechtere Stabilität auf. Sie zeigen vermehrte Spaltung von Polymerketten, was zu vorzeitiger Versprödung der Bauteile und starker Verfärbung führt. Bevorzugt liegt der Gehalt an halogenierten organischen Verbindungen bei weniger als 3 Gew.-%, insbesondere bevorzugt bei weniger als 1 Gew.-%.

Die oben definierten Kupfersalze bzw. die halogenhaltigen organischen Verbindungen werden im folgenden einfach Stabilisatorkomponenten genannt.

Die erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen zeichnen sich durch eine erhöhte Dauergebrauchstemperatur, verbesserte Kriechstromfestigkeit und geringere Verfärbungsneigung aus. Diese Vorteile der erfindungsgemäßen stabilisierten Polyamidzusammensetzungen beruhen, so wird angenommen, auf der synergistischen Wirkung der halogenhaltigen organischen Verbindung, die nur in sehr geringen Mengen zugesetzt werden muß.

Die Kriechstromfestigkeit, die als CTI-Wert bestimmt wird, wird durch die Verwendung von organischen Verbindungen stark verbessert. Dadurch wird der Einsatzbereich der erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen auf Bauteile ausgeweitet, die im Bereich der Elektro- bzw. Elektronikindustrie eingesetzt werden.

Polyamide für elektrische Bauteile sollten CTI-Werte von 600, mindestens aber 550 aufweisen. Dieser Wert wird von reinem Polyamid erreicht. Der CTI-Wert wird in Übereinstimmung mit der DIN-IEC 112 bestimmt.

Die erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen weisen auch gegenüber den mit herkömmlichen Kupfer/Halogensalz-Stabilisatoren versehenen Polyamiden eine bessere Durchschlagfestigkeit auf. Die erfindungsgemäß verwendeten organischen Verbindungen zeigen im Vergleich mit Halogensalzen eine verbesserte Dispergierbarkeit in der Polymerschmelze. Daher entfällt die aufwendige Homogenisierung. Wird gleichzeitig ein Kupfersalz, wie Kupferstearat, verwendet, so ist die Gesamtstabilisatormenge schmelzbar und damit sehr gut im Polyamid dispergierbar.

Die erfindungsgemäß verwendeten Stabilisatorkomponenten zeigen eine sehr gute Verträglichkeit mit allen Polyamiden, das heißt es ergeben sich keine Ausblühungen an den Kunststoffverarbeitungsmaschinen (Düsen, Schnecken, Formen) sowie an den gefertigten Kunststoffteilen oder -fasern.

Darüberhinaus zeigen die erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen nur sehr geringe Verfärbungsneigung. Insbesondere bei glasfaserverstärkten Polyamiden mit herkömmlichen Kupferstabilisatorsystemen waren Verfärbungen üblicherweise so stark, daß diese Zusammensetzungen nur schwarz eingefärbt einsetzbar waren. Es ist daher überraschend, daß dies bei den erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen nicht oder nur geringfügig auftritt. Hierdurch ist es möglich, mit Pigmenten eingefärbte Polyamide zu erhalten, ohne daß es zu Farbverschiebungen kommt. Sogar mit TiO_2 -Pigmenten eingefärbte Teile behalten ihr strahlendes Weiß bei. Dies eröffnet eingefärbten Polyamiden ein zusätzliches Anwendungsfeld dort, wo eine erhöhte Dauerwärmestabilität erforderlich ist, wie sie bislang nur mit herkömmlichen Stabilisatorsystemen erreichbar war, die allerdings aufgrund ihrer verfärbenden Eigenschaften nicht verwendet werden konnten.

Die erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen haben somit den Vorteil, daß sie höhere Dauertemperatur-Stabilität bringen und gleichzeitig mit Pigmenten einfärbbar

sind, ohne daß die sonst auftretenden Eigenverfärbung die Einfärbung mit Pigmenten unerwünscht verändert.

Zur Färbung der erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen eignen sich alle üblichen Pigmente, wie beispielsweise Titandioxid, Bleiweiß, Zinkweiß, Litopone, Antimonweiß, Ruß, Eisenoxidschwarz, Manganschwarz, Kobaltschwarz, Antimon-schwarz, Bleichromat, Mennige, Zinkgelb, Zinkgrün, Cadmiumrot, Kobaltblau, Berliner Blau, Ultramarin, Manganviolett, Cadmiumgelb, Schweinfurtergrün, Molybdänorange und -rot, Chromorange und -rot, Eisenoxidrot, Chromoxidgrün, Strontiumgelb, Chromoxidgrün, Molybdänblau, Kreide, Ocker, Umbra, Grünerde, Terra di Sienna gebrannt und Graphit.

Die erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen sind auch hervorragend im Hinblick auf die Hydrolysestabilität. Sie zeigen verbesserte Langzeitstabilität unter sauren und alkalischen Bedingungen, gegenüber Salzlösungen, Glykol-Wasser-Gemischen sowie gegenüber heißen Fetten und Ölen und organischen Lösungsmitteln. Das heißt, der üblicherweise unter diesen Bedingungen schnell auftretende Verlust der mechanischen Festigkeit (Schlagzähigkeit, Zugfestigkeit) sowie die Versprödungsneigung der Polyamide wird drastisch verringert und die Dauergebrauchsfähigkeit deutlich verbessert. Im Vergleich zu anderen für diese Zwecke eingesetzten Stabilisatoren, wie beispielsweise phenolischen, aminischen oder herkömmlichen Kupfer-Halogensalz-Stabilisatoren, erhält man eine deutlich bessere Wirkung.

Die erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen können ohne Einschränkungen mit weiteren Additiven kombiniert werden, wie beispielsweise Gleitmitteln, Weichmachern, Kristallisationsbeschleunigern, ohne daß der gewünschte Stabilisierungseffekt beeinträchtigt wird. In einigen Fällen werden auch die verwendeten Additive gegen thermischen Abbau und Verfärbung in Polyamiden stabilisiert, d.h. mit Weichmachern, wie BBS oder Wachsen, wie Montanaten, ausgerüstete Polyamide zeigen demnach weniger starke Vergilbung. Erfindungsgemäße Polyamidzusammensetzungen, die mit Glasfasern, Glaskugeln, Mineralien oder sonstigen Verstärkungsmitteln ausgerüstet sind, werden ganz erheblich in ihrer Dauerwärmealterungsstabilität

im Vergleich zu mit herkömmlichen Kupfer/Halogensalz-Stabilisatoren stabilisierten Typen verbessert.

Die erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen können weiterhin mit den üblichen Füll- bzw. Verstärkungsstoffen versehen sein. Beispiele geeigneter Füll- bzw. Verstärkungsstoffe sind Glasmaterialien in Form von Fasern, Garnen, Rovings, Kugeln oder Pulvern, oxidische Materialien wie Silika, Alumina oder Alumosilikate, sowie Graphit- oder Kunststofffasern oder -whisker.

Durch die oben beschriebenen Vorteile der erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen eignen sich diese insbesondere zur Herstellung von Fasern sowie zur Herstellung von Bauteilen im Elektro- bzw. Elektronikbereich. Dabei handelt es sich hauptsächlich um Steckverbindungen, Platinen (Träger für elektrische Kontakte) und Gehäuseteile.

Weiter wurden die erfindungsgemäßen stabilisierten Polyamidzusammensetzungen dahingehend evaluiert, ob nicht noch eine weitere Verbesserung der Verfärbungsneigung zu erzielen ist. Überraschenderweise wurde dabei gefunden, daß eine weitere Reduzierung der Verfärbungsneigung durch den Zusatz von organischen Phosphiten oder anorganischen Phosphonaten oder anorganischen Hypophosphiten erreicht werden kann. Diese Substanzen sind als Farbstabilisatoren in Polyamiden bekannt. Bekannt war allerdings ebenfalls, daß diese Farbstabilisatoren häufig zur Bildung von Kupferoxiden mit Kupfersalzen führen, wodurch Grau- oder Braunschwarzverfärbungen hervorgerufen werden. Daher war es sehr überraschend, daß die erfindungsgemäße Kombination zu praktisch keiner Verfärbung führt, und daß die mit den erfindungsgemäßen Stabilisatorkomponenten teilweise auftretende Blauverfärbung nach Konditionierung sehr viel geringer ausfällt, wenn ein organisches Phosphit oder anorganisches Phosphonat oder anorganisches Hypophosphit zugesetzt wird. Die dabei teilweise auftretende leichte Restverfärbung läßt sich leicht überfärben und stellt für die Herstellung farbstabiler Polyamide keinen Nachteil mehr dar.

Weiterhin wurde gefunden, daß durch diesen Zusatz auch die Vergilbung der Polyamide bei Wärmelagerung verzögert werden kann. Dieser Effekt ist insbesondere beim Zusatz organischer Phosphite merklich.

Die erfindungsgemäß einsetzbaren organischen Phosphite sind Ester der phosphorigen Säure. Einsetzbar sind sowohl aliphatische als auch aromatische oder gemischte Ester. Typische Beispiele davon sind z.B. Dimethyl- und Diethylphosphit, Trimethyl- und Triethylphosphit sowie die als Additive in der Kunststoffverarbeitung bekannten organischen Phosphite. Typische Beispiele davon sind Tris(2,4-di-t-butylphenyl)phosphit (Phosphit 20), Bis(2,4-di-t-butylphenyl)pentaerythritoldiphosphit (Phosphit 21), Tetrakis(2,4-di-t-butylphenyl)4,4'-biphenylendiphosphonit (Phosphit 23), Distearylpentaerythritoldiphosphit, Diisooctylphosphit, Distearylphosphit, Triisodecylphosphit, Triisooctylphosphit, Trilaurylphosphit, Tristearylphosphit, Tris(dipropylenglycol)phosphit, Diphenylphosphit, Trisnonylphenylphosphit, Triphenylphosphit, Tris(p-nonylphenyl)phosphit. Solche Verbindungen sind unter den Handelsnamen Irgafos, Alkanox und Weston der Firmen Ciba, Weston und The Great Lakes erhältlich. Bevorzugt sind dabei insbesondere Phosphit 20, Phosphit 21, Phosphit 22 und Phosphit 23.

Erfindungsgemäß verwendbare anorganische Phosphonate sind Salze der Phosphonsäure. Als Salzbildner kommen dabei die Alkalimetalle, die Erdalkalimetalle sowie weitere übliche Metalle in Frage. Bevorzugt sind insbesondere Lithium, Kalium, Natrium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium und Aluminium. Insbesondere bevorzugt sind Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium. Ein insbesondere bevorzugtes Phosphonat ist das Dinatriumhydrogenphosphonat.

Die erfindungsgemäß verwendbaren anorganischen Hypophosphite sind Salze der hypophosphorigen Säure. Im Hinblick auf die zur Salzbildung verwendbaren Metalle gilt das gleiche wie oben für die Phosphonate ausgeführt. Das Natriumsalz der hypophosphorigen Säure ist ein insbesondere bevorzugtes Beispiel der erfindungsgemäß verwendbaren Hypophosphite.

Die Zugabemenge der oben aufgeführten weiteren Additive liegt zwischen 0,005 und 1,0% (50 bis 10.000 ppm), vorzugsweise im Bereich von 0,05 bis 0,2% (500 bis 2.000 ppm) und insbesondere bevorzugt im Bereich von 0,075 bis 0,15% (750 bis 1.500 ppm). Diese Menge bezieht sich jeweils auf die Gesamtzusammensetzung.

Die einzusetzenden organischen Phosphite sind vorzugsweise schmelzbar, verarbeitungsstabil und extraktionsbeständig. Dadurch wird verhindert, daß phosphorige Säure abgespalten wird, die nachteilige Wirkungen auf die Gesamtzusammensetzung hat. Die oben aufgeführten organischen Phosphite, insbesondere die Typen 20, 21, 22 und 23 erfüllen diese Bedingungen besonders gut. Daher sind diese Verbindungen insbesondere bevorzugt.

Bei der Herstellung von erfindungsgemäß stabilisierten Polyamidzusammensetzungen hat sich darüberhinaus gezeigt, daß eine Zugabe des organischen Phosphits, anorganischen Phosphonats bzw. anorganischen Hypophosphits vorzugsweise erst im Anschluß an die Herstellung der mit den Stabilisatorkomponenten grundstabilisierten Zusammensetzung erfolgt. Wird zuerst eine erfindungsgemäß stabilisierte Polyamidzusammensetzung nach Anspruch 1 hergestellt und erst in einem weiteren Verarbeitungsschritt das organische Phosphit, das anorganische Phosphonat bzw. das anorganische Hypophosphit zugesetzt, so erhält man keinerlei Verfärbung mehr. Insbesondere bei den anorganischen Phosphonaten zeigt das oben beschriebene Verfahren insbesondere deutlich diesen Effekt. Dabei können das organische Phosphit, das anorganische Phosphonat oder das anorganische Hypophosphit als solche in reiner Form oder in Form einer Vormischung (Masterbatch) eingebracht werden. Im Hinblick auf diese Ausführungsform wird auf die folgenden Ausführungen verwiesen, da hier die selben Verhältnisse Anwendung finden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen erfolgt im allgemeinen durch Mischen mindestens eines Polyamids mit mindestens einer Kupferbindung und mindestens einer halogenhaltigen organischen Verbindung, die wie in Anspruch 1 angegeben definiert sind.

Dabei ist es möglich die Komponenten in üblichen Mischeinrichtungen direkt miteinander zu vermischen, d.h. Polyamid und Stabilisatorkomponenten werden miteinander aufgeschmolzen und vermischt. Bevorzugt wird allerdings zunächst das Polyamid aufgeschmolzen und anschließend die Stabilisatorkomponenten eingemischt. Insbesondere bevorzugt ist es, die Stabilisatorkomponenten in Form einer Vormischung (Masterbatch) zum aufgeschmolzenen Polyamid zuzugeben. Dies vereinfacht insbesondere die Dosierung der stabilisierenden Komponenten.

Geeignete Mischvorrichtungen sind dem Fachmann geläufig und umfassen Mischwalzwerke, diskontinuierlich arbeitende Innenmischer und Knetter, kontinuierlich arbeitende Extruder und Knetter sowie statische Mischer. Bevorzugt ist dabei der Einsatz von kontinuierlich arbeitenden Extrudern, sowohl Einschnellen- als auch Doppelschnellenextruder, die eine gute Vermischung ermöglichen. Dabei wird üblicherweise das Polyamid zunächst im Extruder aufgeschmolzen; die stabilisierenden Komponenten können dann durch geeignete Öffnungen eindosiert werden. Diese Verfahren sowie die dazu nötigen Vorrichtungen sind dem Fachmann geläufig.

Es ist aber auch möglich, die stabilisierenden Komponenten schon bei der Herstellung des Polyamides, d.h. der Monomermischung, zuzusetzen. Dadurch ist eine sehr gute Durchmischung ohne zusätzlichen Mischvorgang möglich, was Herstellungskosten und -zeiten senkt.

Wird bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen ein Vorkonzentrat der stabilisierenden Komponenten verwendet, so kann dieses Vorkonzentrat in diskontinuierlich arbeitenden Mischern, die eine sehr gute, homogene Verteilung ermöglichen, hergestellt werden. Ein Beispiel eines vorzugsweise eingesetzten Mixers ist ein Buss-Knetter. Üblicherweise werden aber hier kontinuierliche Mischer, wie Doppelwellenextruder bzw. Zwei-Schnellen-Knetter-Extruder verwendet. Als Matrixmaterial wird dabei üblicherweise dasselbe Polyamid verwendet, das anschließend mit dem Vorkonzentrat vermischt wird. Es ist aber auch möglich, ein anderes Polyamid oder ein anderes Polymer zu wählen. Die Konzentration an stabilisierenden Komponenten im Vorkonzentrat richtet sich nach der Verträglichkeit

im Matrixmaterial sowie nach der gewünschten Endkonzentration im Fertigcompound und einer guten Dosierbarkeit. Es lassen sich Vorkonzentrate bis zu einer Konzentration von 50 Gew.-% herstellen, z.B. aus einer Mischung aus CuJ und Polydibromstyrol (1:10).

Im folgenden sind einige bevorzugte Kombinationen von Kupfersalzen und halogenhaltigen organischen Verbindungen aufgezählt.

Tabelle 1

Kupferverbindung	halogenhaltige organische Verbindungen
CuJ	Tris-(tribromneopentyl)phosphat
CuJ	1, 3, 2-Indioxaphosphorinane-5.5-bis(brommethyl)-2-methoxy-2-oxid
CuJ	Polydibromstyrol
CuJ	Dekabromdiphenylether
CuCl ₂	Tris-(tribromneopentyl)phosphat
Kupferacetat	Tris-(tribromneopentyl)phosphat
Kupferacetat	Tris-(tribromneopentyl)phosphat
Kupferacetat	EP-Oligomer 2
CuJ	EP-Oligomer 1
CuJ	Dechlorane Plus: 1,2,3,4,7,8,9,10,13,13,14,14-Dodecachlor-1,4,4a,5,6,6a,7,10,10a,11,12,12a-dodecahydro-1,4:7,10-dimethanodibenzo(a,e)cycloocten
CuJ	Chlorparaffin: Durchschnittsformel C ₂₀ H ₂₄ Cl ₁₈
CuJ	Teflonwachs: Polyvinylfluorid; Durchschnittsformel C ₂₀ H ₂₂ F ₂₀
Cu(II)-Stearat	Phosphat 1

Die EP-Oligomere zeichnen sich insbesondere durch ihre ausgezeichnete Temperaturstabilität aus. Zudem sind deren Kombinationen mit Kupferverbindungen sehr preisgünstig.

Polydibromstyrol und EP-Oligomer 1 eignen sich auch insbesondere zur Herstellung hochkonzentrierter Vorkonzentrate, da sie mit Polyamiden sehr gut verträglich sind. So lassen sich Vorkonzentrate mit bis zu 50 Gew.-% dieser Verbindungen herstellen.

EP-Oligomer 2 dagegen läßt sich nur bis zu ca. 10 Gew.-% einarbeiten. Durch Reaktion der EP-Endgruppen mit den Aminogruppen im PA kommt es zu einem starken Anstieg der Viskosität der Schmelze. Diese chemische Reaktion hat allerdings auch den Vorteil, daß die Einbindung in das Fertigcompound verbessert ist.

Die nachstehenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Die in den folgenden Beispielen getesteten Prüflinge wurden wie folgt hergestellt und getestet:

Herstellung der Prüfkörper:

Die Stabilisatormischungen, sowie Ca-Stearat als Gleitmittel wurden mit Polyamid-Granulat vorgemischt und über einen Extruder aufgeschmolzen, homogenisiert, als Strang kontinuierlich abgezogen und granuliert. Hierbei betrug die Cu-Konzentration stets 100 ppm, die Halogenkonzentration ca. 1000 ppm (0,1%) und die Ca-Stearat-Konzentration 0,3%. Nach dem Trocknen wurden aus den Granulaten auf einer Spritzgießmaschine Norm-Prüfstäbe zur Bestimmung der Schlagzähigkeit (DIN 53453) und der Biegefestigkeit (DIN 53452) hergestellt.

Wärmealterung: DIN 53497, DIN 53446

In Wärmeumluftschränken wurden die oben beschriebenen Prüfstäbe bei 130, 150 und 165°C solange aufbewahrt und gealtert, bis die Meßwerte bis unter 50% der Ausgangswerte abgefallen waren. Der Zeitraum bis zum Erreichen dieses Zustandes wird als Halbwertszeit bezeichnet und ist ein Maß für die Wärmealterungsstabilität des Polyamids und damit auch für die Wirksamkeit der eingesetzten Stabilisatoren. Da Polyamide unstabilisiert sehr schnell vergilben und verspröden (24 h bei 150°C), ist eine Verwendung ohne Stabilisierung in vielen technischen Anwendungen nicht möglich.

Kriechstromfestigkeit (CTI-Werte):

Es wurden aus den oben beschriebenen Granulaten Prüfplättchen von 3x5 cm und 3 mm Dicke auf der Spritzgießmaschine hergestellt und gemäß der DIN-Norm IEC-112 geprüft.

Farbmessung:

Die Verfärbung der Prüfplättchen wurde optisch beurteilt, zusätzlich wurde die Farbintensität durch die Messung des Helligkeitswerts bestimmt (DIN 6174; DIN 5033, Teil 1-7).

Beispiel 1:

Stabilisierung von PA6, Wärmealterungsversuche bei 150°C, Vergleichsversuche mit anderen Kupferstabilisatoren, Zugabe 100 ppm Kupfer, 1000 ppm Halogen.

Messung der Schlagzähigkeit bis zum Abfall auf den 50% Wert der Ausgangszähigkeit (Halbwert-Messung); Messung der Kriechstromfestigkeit (CTI-Wert) Farbe spritzfrisch und nach Konditionierung; Farbmessung (CIE Lab-Werte; DIN 6174).

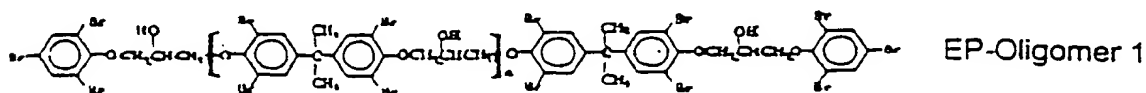
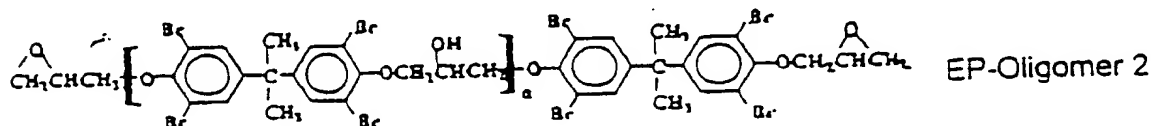
BEFS00X**BEFS00X1**

Tabelle 2

Typ	Zusammensetzung	Halbwertszeit (h)	CTI-Wert	Verfärbung spritzfrisch	Verfärbung nach Konditionierung
1. Vergleich	PA6 Natur	24	600	farblos	farblos
2. Vergleich	CuJ-KJ	1100	450	farblos	hellgrün
3. Vergleich	Kupferacetat/KBr	750	400	farblos	hellblau
4. Vergleich	Kupferstearat/KJ	800	450	gelblich	blaugrün
5. Erfindung	CuJ/PDBS	850	525	gelblich	blaugrün
6. Erfindung	CuJ/DBDPE	850	550	gelblich	blaugrün
7. Erfindung	CuJ/Phosphat 1	1200	550	farblos	blaugrün
8. Erfindung	CuJ/Phosphat 2	900	550	gelblich	blaugrün
9. Erfindung	CuJ/TBBA EP-Oligomer 1 (BEB 500C)	900	550	farblos	blaugrün
10. Erfindung	CuAc/TBBA EP-Oligomer 2 (BEB 6000)	800	525	farblos	hellblau
11. Erfindung	Cu(II)-Acetat/Phosphat 1	1100	500	beige	ocker
12. Erfindung	Cu(II)Cl ₂ /Phosphat 1	1000	550	beige	ocker
13. Erfindung	Cu(I)Cl/Phosphat 1	900	550	farblos	blaußblau
14. Erfindung	Cu(I)Br/Phosphat 1	900	600	farblos	blaußblau
15. Erfindung	CuCO ₃ /Phosphat 1	800	600	farblos	hellblau
16. Erfindung	CuJ/Chlorparaffin	950	550	braun	braun
17. Erfindung	CuBr/Dechlorane Plus	900	600	beige	hellbraun
18. Erfindung	Cu(II)-Stearat/Dechlorane Plus	850	600	beige	hellbraun

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Typ	spritzfrisch		nach Konditionierung			
	Verfärbung optisch	Helligkeit L-Wert	Verfärbung optisch	Helligkeit L-Wert	grün-rot a-Wert	blau-gelb b-Wert
1	farblos	68,2	farblos	69,3	-3,2	-1,8
2	farblos	68,3	hellgrün	66,2	-11,7	4,2
3	farblos	69,1	hellblau	68,2	-7,8	-1,5
4	gelblich	67,5	blaugrün	65,0	-7,7	2,9
5	gelblich	68,8	blaugrün	66,7	-9,6	2,4
6	gelblich	69,2	blaugrün	68,7	-5,9	3,2
7	farblos	69,8	blaugrün	69,2	-8,3	-1,8
8	gelblich	67,3	blaugrün	66,7	-5,6	6,9
9	farblos	68,8	blaugrün	68,3	-8,5	0,6
10	farblos	69,2	hellblau	68,4	-8,8	4,0
11	beige	61,78	ocker	59,81	-4,5	4,6
12	beige	63,47	ocker	61,41	-4,4	2,6
13	farblos	69,55	blaußblau	67,08	-7,7	-2,1
14	farblos	68,47	blaußblau	57,71	-6,9	-2,4
15	farblos	68,09	hellblau	67,32	-7,2	-2,0
16	braun	22,99	braun	22,61	2,6	6,9
17	beige	46,52	hellbraun	43,80	0,8	4,2
18	beige	49,81	hellbraun	47,36	-3,7	2,8

Diese Ergebnisse zeigen deutlich, daß erfindungsgemäß stabilisierte PA-Zusammensetzungen ein drastisch verbesserte Kriechstromfestigkeit und gleichzeitig verlängerte thermische Stabilität aufweisen. Auch die Verfärbungen sind bei den erfindungsgemäßen Proben für eine Einfärbung nicht nachteilig.

Weiterhin wurden Proben wie oben genannt hergestellt und evaluiert, die zusätzlich noch 1000 ppm Phosphit oder Phosphonat enthielten. Die Proben und Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 2a gezeigt.

Tabelle 2a

Nr.	Typ	Zusammensetzung	Halbwertszeit (h)	CTI-Wert	Verfärbung spritzfrisch	Verfärbung nach Konditionierung
19	Erfindung	CuJ/Phosphat 1/ Phosphit (23)	1150	600	farblos	hellblau
20	Erfindung	(CuJ/Phosphat 1) in Polyamid/Phosphit (20)	1100	600	farblos	hellblau
21	Erfindung	(CuJ/PDBS) in Poly- amid/ Phosphit (21)	1200	600	farblos	hellblau
22	Erfindung	(CuJPDBS) in Poly- amid/Dinatriumhydro- genphosphonat	1100	550	farblos	hellblau
23	Erfindung	Cu(II)-Stearat/- Phosphat/Phosphit (21)	900	600	farblos	hellblau

Typ	spritzfrisch		nach Konditionierung			
	Verfärbung optisch	Helligkeit L-Wert	Verfärbung optisch	Helligkeit L-Wert	grün-rot a-Wert	blau-gelb b-Wert
19	farblos	70,07	hellblau	68,21	-7,7	-2,8
20	farblos	73,68	hellblau	71,78	-8,2	-3,3
21	farblos	69,96	hellblau	67,95	-7,4	-2,7
22	farblos	68,89	hellblau	66,21	-5,9	-1,0
23	farblos	68,32	hellblau	66,09	-6,3	-1,8

Beispiel 2:

Stabilisierung von PA66, Wärmealterungsversuche bei 165°C, Vergleichsversuche mit anderen Kupferstabilisatoren, Zugabe und Messungen wie in Beispiel 1.

Auch hier wurden Versuche mit zusätzlichen 1000 ppm Phosphit oder Phosphonat durchgeführt.

Tabelle 3

Typ	Zusammensetzung	Halbwertszeit (h)	CTI-Wert	Verfärbung spritzfrisch	Verfärbung nach Konditionierung
Vergleich	PA66 Natur	12	600	farblos	farblos
Vergleich	CuJ/KJ	140	450	farblos	hellgrün
Vergleich	Kupferacetat/KBr	90	400	farblos	hellblau
Vergleich	Kupferstearat/KJ	90	450	gelblich	blaugrün
Erfindung	CuJ/PDBS	130	525	gelblich	blaugrün
Erfindung	CuJ/DBDPE	130	550	gelblich	blaugrün
Erfindung	CuJ/Phosphat 1	480	550	farblos	blaugrün
Erfindung	CuCl ₂ /Phosphat 1	150	475	beige	bräunlich
Erfindung	CuCl/Phosphat 1	190	475	farblos	hellblau
Erfindung	Kupferacetat/Phosphat 1	350	475	beige	bräunlich
Erfindung	Cu-Acetat	120	525	farblos	hellblau
Erfindung	CuJ/EP-Oligomer 2	150	550	farblos	blaugrün
Erfindung	CuJ/Dechlorane Plus	330	550	beige	ocker
Erfindung	CuJ/Chlorparaffin	370	550	braun	braun
Erfindung	CuJ/Phosphat 1/ Phosphit (20)	450	600	farblos	blaßblau
Erfindung	(CuJ/PDBS) in Poly- amid /Phosphit (21)	450	600	farblos	blaßblau

Auch diese Proben zeigen deutlich, daß erfindungsgemäße Proben bessere thermische Stabilität (Halbwertszeit) und gleichzeitig solche CTI-Werte ergeben, daß ein Einsatz dieser Proben im Elektronikbereich möglich ist.

Beispiel 3:

Stabilisierung von glasfaserverstärktem Polyamid (30% Glasfaseranteil)

Versuchsbedingungen wie in Beispiel 2, Zugabemenge Phosphit oder Phosphonat 1000 ppm. Halbwertszeit bezieht sich auf die Biegefestigkeit.

Tabelle 4

Typ	Zusammensetzung	Halbwertszeit (h)	CTI-Wert	Verfärbung spritzfrisch	Verfärbung nach Konditionierung
Vergleich	PA66 GF30	120	550	farblos	farblos
Vergleich	CuJ/KJ	1200	450	gelblich	blaugrün
Vergleich	Kupferacetat/KBr	900	400	braun	braun
Erfindung	CuJ/PDBS	900	525	gelblich	gelbgrün
Erfindung	CuJ/Phosphat 1	1800	525	farblos	etwas gelblich
Erfindung	CuJ/EP-Oligomer 1	1300	525	farblos	
Erfindung	CuJ/Phosphat 1/ Phosphit (20)	1300	550	farblos	hellgrün
Erfindung	(CuJ/PDBS) in Polyamid/Phosphit (21)	1400	550	farblos	hellgrün

Wie schon in den Beispielen zuvor zeigen die erfindungsgemäßen Proben CTI-Werte, die eine Verwendung im Elektronikbereich ermöglichen.

Beispiel 4:

Stabilisierung von PA66 Natur und PA66 GF30 mit Cu-Stabilisatoren, 100 ppm Cu; 1000 ppm Halogen; 1000 ppm Phosphit oder Phosphonat.

Messung der Ausgangs-Schlagzähigkeit: Izod-Kerbschlag bei PA66 Natur und Charpy bei PA66 GF30

Tabelle 5

Typ	Zusammensetzung	Halbwertzeit bei 165°C (H)	Schlagzähigkeit (KJ/m ²)
Vergleich	PA66 GF30	120	45 (Charpy)
Vergleich	CuJ/KJ	1200	35 (Charpy)
Erfindung	CuJ/Phosphat 1	1800	41 (Charpy)
Vergleich	PA66 Natur	12	5,5 (Izod gekerbt)
Vergleich	CuJ/KJ	140	4,0 (Izod gekerbt)
Erfindung	CuJ/Phosphat 1	480	5,5 (Izod gekerbt)
Erfindung	CuJ/Phosphat 1/Phosphit (20) in PA66 GF30	1400	35 (Charpy)
Erfindung	(CuJ/PDBS) in PA66 natur/ Phosphit (21)	1200	45 (Charpy)

Beispiel 5:

Extraktionsstabilität von PA 6 und PA 66 GF 30 in Wasser und Ethanol, Bestimmung gemäß DIN 53 738. Stabilisierung mit 100 ppm Cu und 1.000 ppm Halogen, 1.000 ppm Phosphit oder Phosphonat

Tabelle 6

Bestimmung des Extraktionsgehaltes nach 16 Std. Rückflußkochen

Typ Extraktionsmittel	Zusammensetzung	Extrakt- Menge %	Extrakt- Zusammensetzung
Erfindung/Wasser	PA 66 natur: CuJ/Phosphat 1	0,3	kein Kupfer, Halogen oder Phosphor
Erfindung/Wasser	PA 66 natur: CuJ/Phosphat 1 /Phosphit (20)	0,3	kein Kupfer, Halogen oder Phosphor
Erfindung/Wasser	PA 66 GF30: CuJ/Phosphat 1	0,2	kein Kupfer, Halogen oder Phosphor
Erfindung/Wasser	PA 66 GF30: CuJ/ Phosphat 1/Phosphit (20)	0,2	kein Kupfer, Halogen oder Phosphor
Erfindung/Ethanol	PA 6 natur: CuJ/Phosphat 1	0,6	kein Kupfer, Halogen oder Phosphor
Erfindung/Ethanol	PA 6 natur: CuJ/Phosphat 1 /Phosphit (20)	0,6	kein Kupfer, Halogen oder Phosphor
Erfindung/Ethanol	PA 6 GF30: CuJ/Phosphat 1	0,5	kein Kupfer, Halogen oder Phosphor
Erfindung/Ethanol	PA 66 GF30: CuJ/Phosphat 1	0,5	kein Kupfer, Halogen oder Phosphor

Beispiel 6:

Hydrolysestabilisierung von PA 66 GF 30, unter Verwendung unterschiedlicher Stabilisatorsysteme, Stabilisierung mit 150 ppm Cu und 1.500 ppm Halogen, 1.000 ppm Phosphit oder Phosphonat

Tabelle 7

Abfall der mechanischen Werte (Härte, Biegefestigkeit) nach Lagerung in 100% Glykol, 48 Std. bei 135°C

Nr.	Typ	Zusammensetzung	CTI-Wert	*) Kugeldruckhärte	*) Biegefestigkeit MPa	*) Kugeldruckhärte n.L.	*) Biegefestigkeit n.L.
1	Vergleich	CuJ/KJ/KBr	450	141	276	91	130
2	Erfindung	CuJ/ Phosphat 1	525	140	280	94	134
3	Erfindung	(CuJ/PDBS) in Polyamid/ Phosphit (21)	525	139	278	92	132
4	Erfindung	CuJ/ Phosphat 1/ Phosphit (20)	525	140	278	95	135

n.L.: nach Lagerung

Kugeldruckhärte nach ISO 2039/1; Biegefestigkeit nach DIN 53456

Die Versuche und Vergleichsversuche zeigen, daß die erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen verbesserte Dauerwärmestabilität bei gesteigerter maximaler Temperaturbeständigkeit und gleichzeitig verbesserte Kriechstromfestigkeit aufweisen. Auch die Verfärbungsneigung ist geringer als bei herkömmlichen Polyamidzusammensetzungen. Die Ausgangsschlagfähigkeit wird durch den Einsatz salzförmiger Stabilisatoren beeinträchtigt (CuJ/KJ), bei Ersatz von KJ durch lösliche Costabilisatoren (Phosphat 1) ist der Abfall deutlich geringer bzw. gar nicht vorhanden. Dies demonstriert die deutliche Überlegenheit der erfindungsgemäßen Proben.

Patentansprüche

1. Stabilisierte Polyamidzusammensetzung, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Stabilisator mindestens ein Kupfersalz und mindestens eine halogenhaltige organische Verbindung enthalten ist, wobei die halogenhaltige organische Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus:
 - (a) aromatischen Verbindungen;
 - (b) aliphatischen Phosphaten; und
 - (c) Paraffinen;oder Mischungen davon,

mit der Maßgabe, daß, wenn die aromatische Verbindung ein bromiertes Styrololigomer ist, das Polyamid kein Polyamid 4.6 ist.
2. Stabilisierte Polyamidzusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Kupfersalz ausgewählt ist aus Kupfersalzen organischer oder anorganischer Säuren.
3. Stabilisierte Polyamidzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Kupfersalz ein Kupfer(I)halogenid ist.
4. Stabilisierte Polyamidzusammensetzung nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß das aliphatische Phosphat ausgewählt ist aus Tris-(tribromneopentyl)phosphat, Dibrom-Dioxaphosphorinderivaten und chlorhaltigen Polyphosphonaten.

5. Stabilisierte Polyamidzusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die aromatische Verbindung ausgewählt ist aus Dekabromphenyl, Dekabromphenylether, chlorierten Dimethanodibenzo(a,e)-cyclooctenen, Tetrabrom-bisphenol A, chlorierten oder bromierten Styrololigomeren, Tetrabrom-bisphenol A Derivaten und Polydibromstyrol.
6. Stabilisierte Polyamidzusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Paraffin Chlorparaffin oder Bromparaffin ist.
7. Verfahren zur Herstellung einer stabilisierten Polyamidzusammen-setzung, **dadurch gekennzeichnet**, daß mindestens ein Polyamid, mindestens ein Kupfersalz und mindestens eine halogenhaltige organische Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus:
 - (a) aromatischen Verbindungen;
 - (b) aliphatischen Phosphaten; und
 - (c) Paraffinenoder Mischungen davon,

mit der Maßgabe, daß, wenn die aromatische Verbindung ein bromiertes Styrololigomer ist, das Polyamid kein Polyamid 4.6 ist,

miteinander vermischt werden.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß das mindestens eine Kupfersalz und die mindestens eine halogenhaltige organische Verbindung in Form einer Vormischung (Masterbatch) eingemischt werden.

9. Verwendung mindestens eines Kupfersalzes und mindestens einer halogenhaltigen organischen Verbindung zur Stabilisierung von Polyamiden, wobei die halogenhaltige organische Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus:
- (a) aromatischen Verbindungen;
 - (b) aliphatischen Phosphaten; und
 - (c) Paraffinen;
- oder Mischungen davon,
- mit der Maßgabe, daß, wenn die aromatische Verbindung ein bromiertes Styrololigomer ist, das Polyamid kein Polyamid 4.6 ist.
10. Stabilisierte Polyamidzusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß weiterhin mindestens ein organisches Phosphit, anorganisches Phosphonat oder anorganisches Hypophosphit enthalten ist.
11. Verfahren zur Herstellung einer stabilisierten Polyamidzusammensetzung nach Anspruch 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß zu der nach Anspruch 7 oder 8 erhaltenen Mischung in einem weiteren Verarbeitungsschritt mindestens ein organisches Phosphit, anorganisches Phosphonat oder anorganisches Hypophosphit zugegeben wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 99/07848

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08K5/03 C08K5/521 C08K5/01 C08L77/00 C08K5/06
C08K5/136

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BE 666 137 A (SOCIÉTÉ DE LA VISCOSE SUISSE) 18 October 1965 (1965-10-18) claims 1,3,6; tables I,II ---	1-3,7,9
A	EP 0 288 269 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND) 26 October 1988 (1988-10-26) abstract; examples ---	1-3,5,7, 9
A	WO 93 15138 A (SCHWEIZERISCHE VISCOSE) 5 August 1993 (1993-08-05) page 2, line 9-25; examples 1,2 -----	1,7,9

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 January 2000

Date of mailing of the international search report

31/01/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Friederich, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/07848

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
BE 666137	A	18-10-1965	CA 939847 A	08-01-1974
			CH 461090 A	
			DE 1645286 A	23-03-1972
			FR 1457380 A	19-01-1967
			GB 1060710 A	
			LU 49015 A	08-09-1965
			NL 6508941 A	17-01-1966
			SE 331755 B	11-01-1971
			US 3629188 A	21-12-1971
EP 0288269	A	26-10-1988	JP 2061938 C	10-06-1996
			JP 7103309 B	08-11-1995
			JP 63260951 A	27-10-1988
			JP 1138264 A	31-05-1989
			JP 2107669 C	06-11-1996
			JP 8019327 B	28-02-1996
			AT 80905 T	15-10-1992
			CA 1338392 A	11-06-1996
			CN 1026491 B	09-11-1994
			DE 3874796 A	29-10-1992
			HK 159495 A	20-10-1995
			KR 9612459 B	20-09-1996
			US 5115010 A	19-05-1992
WO 9315138	A	05-08-1993	BR 9303967 A	13-12-1994
			EP 0578794 A	19-01-1994
			JP 6507215 T	11-08-1994

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/07848

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08K5/03 C08K5/521 C08K5/01 C08L77/00 C08K5/06
C08K5/136

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08K C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	BE 666 137 A (SOCIÉTÉ DE LA VISCOSE SUISSE) 18. Oktober 1965 (1965-10-18) Ansprüche 1,3,6; Tabellen I,II ---	1-3,7,9
A	EP 0 288 269 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND) 26. Oktober 1988 (1988-10-26) Zusammenfassung; Beispiele ---	1-3,5,7, 9
A	WO 93 15138 A (SCHWEIZERISCHE VISCOSE) 5. August 1993 (1993-08-05) Seite 2, Zeile 9-25; Beispiele 1,2 -----	1,7,9



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegender ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Januar 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

31/01/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Friederich, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/07848

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
BE 666137 A	18-10-1965	CA 939847 A	08-01-1974
		CH 461090 A	
		DE 1645286 A	23-03-1972
		FR 1457380 A	19-01-1967
		GB 1060710 A	
		LU 49015 A	08-09-1965
		NL 6508941 A	17-01-1966
		SE 331755 B	11-01-1971
		US 3629188 A	21-12-1971
EP 0288269 A	26-10-1988	JP 2061938 C	10-06-1996
		JP 7103309 B	08-11-1995
		JP 63260951 A	27-10-1988
		JP 1138264 A	31-05-1989
		JP 2107669 C	06-11-1996
		JP 8019327 B	28-02-1996
		AT 80905 T	15-10-1992
		CA 1338392 A	11-06-1996
		CN 1026491 B	09-11-1994
		DE 3874796 A	29-10-1992
		HK 159495 A	20-10-1995
		KR 9612459 B	20-09-1996
		US 5115010 A	19-05-1992
WO 9315138 A	05-08-1993	BR 9303967 A	13-12-1994
		EP 0578794 A	19-01-1994
		JP 6507215 T	11-08-1994